

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—78073

⑬ Int. Cl.³

C 09 D 5/18
7/12

識別記号

庁内整理番号

7167—4 J
6958—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)6月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 耐熱塗料

大阪市西淀川区千船2丁目14番
16号株式会社ナード研究所内

⑯ 特 願 昭53—152871

⑰ 発 明 者 井沢登一郎

⑱ 出 願 昭53(1978)12月9日

松戸市小金原7丁目25番26号

⑲ 発 明 者 水谷豊信
瀬戸市西松山町221の10

⑳ 出 願 人 大竹碍子株式会社
瀬戸市萩殿町9番地

㉑ 発 明 者 片坂明郷
大阪市西淀川区千船2丁目14番
16号株式会社ナード研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社合成化学研究所
東京都千代田区四番町5番地9

㉓ 発 明 者 伊東興一

㉔ 代 理 人 弁理士 鳥居静雄

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱塗料

2. 特許請求の範囲

1 少くとも、シリコーン樹脂とデビトロ化した
マイカガラスとを配合して成る耐熱塗料。

2 耐熱塗料はフッ素金雲母を含有して成る特許
請求範囲第1項記載の耐熱塗料。

3 耐熱塗料は天然層状構造鉱物を含有して成る
特許請求の範囲第1項又は、第2項記載の耐熱
塗料。

4 耐熱塗料はガラスフリットを含有して成る特
許請求範囲第1項、第2項又は第3項記載の耐
熱塗料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温領域でデビトロ状セラミック
質皮膜を形成することのできる耐熱塗料に関す
るものである。

従来 300℃以上の高温域において使用ができ
る耐熱塗料として、ビヒクルにシリコーン系樹
脂を用い、これに熱的特性改善のための各種の

無機質粉末を添加した組成物が知られている。
無機質粉末の種類としてはアルミニウム、亜鉛
のような金属粉末、天然雲母、タルク、モンモ
リロナイトのような天然層状構造鉱物、その他炭素、炭化物、窒化物、硼化物、けい化物、
金属酸化物、ガラス質物のようなセラミック質
物がある。

こうした従来のシリコーン樹脂と無機質粉末
との組合わせにおいて、耐熱性の向上に一応の
効果は認められるが、この場合上記無機質粉末
の配合が30%以上になると、被塗装体に形成
される塗膜の通性として脆弱化する。とくに塗
膜が用途のうえで400℃以上の温度の加熱を受
ける場合、ビヒクルであるシリコーン樹脂はそ
の成分中の有機成分が揮散してシロキサン構造
(Si-O-Si-O)の無機質物に移行するが、この間
シロキサンの結合力は弱く、配合された前記無
機質粉末とは何等の結合反応も起きないので、
塗膜強度が低下して微細なクラックが発生し、
さらに500℃以上になると白亜化や剥離等の劣

化現象があらわれ、耐熱塗膜の性能を失うようになる。

こうした劣化現象の改善法として低融点から高融点にいたるガラスフリットを添加し、シリコン樹脂のシロキサン化する温度領域(300℃～500℃)でガラスフリットの軟化融着により塗膜の劣化を防ぐ方法が採られている。しかしこの方法による結合の母体はガラス質マトリックスによるものである。無機物粉末とのぬれ性、被塗装体との膨張係数差、冷熱の繰返しによるクリープ等が原因となり、ストレスが発生して塗膜は経時的に劣化するようになる。

本発明は上記した従来の耐熱塗料の欠点を改善したもので、少なくとも、シリコン樹脂とデビトロ化したマイカガラス(以下これをマイカガラスと略称する)とを配合して成る耐熱塗料を特徴とするものである。

本発明はシリコン樹脂とそれが分解する高温度におけるデビトロ化したマイカガラスとのセラミック化反応により、デビトロセラミック質皮膜

-3-

を形成し、長期間にわたる高湿度域で冷・熱を繰返しても損傷を起こすことがない耐熱塗料を提供しようとするもので、この場合セラミック反応はシロキサンとマイカガラスとの固相体反応であり、従来の天然雲母とシロキサンとガラスフリットとによって形成される単なるガラス融着被膜とは本質的に異なるものである。

デビトロ化したマイカガラスは、 $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$ 組成による物質で、たとえば $0.5K_2O \cdot 1.5MgO \cdot MgF_2 \cdot 4SiO_2$ のモル比で配合したバッチを少くとも 1300℃ 以上で熔融し、その熔融体を急冷することによって得られる。たとえば 1400℃ の熔融体を 10～20 分で 1000℃ まで冷却すると、その融塊の量によっても異なるが、ガラス中に 70～80% のカリ四ケイ素雲母 $[KMg_{25}(Si_4O_{10})F_2]$ を折出したデビトロセラミックスが得られる。そしてこのデビトロセラミックスは冷却速度が早い程ガラス成分比は多くなる。

マイカガラスはカリ四ケイ素雲母結晶を折出したセラミックスであるので、熔融体は粘度が大き

-4-

く、この組成以外のフッ素雲母の成分の熔融体に比べてマイカ結晶の生成がしにくく、過冷却により容易に 100% から 5% 付近までのガラスとなるという特徴をもっている。

本発明において、半融状態で強アルカリ性であるマイカガラスは、シロキサンのような非晶質の SiO_2 分を溶解してガラス化する作用と、600℃ 付近より揮散する少量のフッ化物、 KF 、 SiF_4 等のガスが SiO_2 の融点を低下させる作用とが協同して、900℃ 付近よりマイカガラスとシロキサンとの焼結が始まる。またマイカガラスは、多くのフッ素雲母や天然雲母等の膨張係数が $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以上であるのに対して $4 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であるから、マイカガラスの配合された塗膜では急冷に対してストレスが少く損傷を起さない。

本発明においてはシロキサンとマイカガラスとのセラミック化反応を安定に行なわせるとともに、低温域での塗膜の可撓性や高温域での熱的特性を向上させるため、シリコン樹脂とマイカガラスとの配合物に、フッ素金雲母又は金雲母、白

-5-

雲母、パーミキュライトのような天然の層状構造鉱物を添加するのが好ましい。

即ち、上記したシロキサンとの焼結を 600℃ 位から行なわせることができるマイカガラスは、焼結性にすぐれてはいるが、比較的劈開性が小さい。そこでアスペクト比の大きいフレークが塗膜内で被塗装物表面と平行に且つ重なり合って連続する組織を形成するようにする。

フッ素金雲母はフッ素雲母の代表的な品種であり、結晶性が高く、劈開性が発達しており、粉碎によりアスペクト比 50～100 程度の良好なものが容易に得られる。そしてマイカガラスとは 1100℃ 付近より固相体間で固溶体を形成しセラミックス化する。これはマイカガラスの半融状態で起きるセラミック化であるので、塗膜は流動せず安定している。また天然雲母等も良好なアスペクト比のフレークが容易に入手でき、塗膜に可撓性を付与するとともに、高湿度においてマイカガラスとシロキサンとの間で生成するガラス被膜により塗膜組織内で他の成分と融着する。そしてへき開が

-6-

良好に行われる天然層状構造鉱物なら、金雲母、白雲母、パーミキュライトをはじめ他の品種のものも使用でき、これらは単味でもフッ素金雲母との併用でも効果上変るところはない。

さらに、本発明においてはシリコーン樹脂とマイカガラスとの配合物にガラスフリットを添加することが、好ましい。即ちガラスフリットの添加はセラミック化の過程において、シリコーン樹脂のシロキサン化が始まる350℃より、マイカガラスとシロキサンの固溶が始まる900℃付近までの領域のクラックの発生や剝離を防ぐとともに、900℃以上ではフッ素雲母^{（付加）}シロキサン系のセラミックス化反応に参加し、デビトロ形式のセラミック皮膜を形成することである。

ガラスフリットの種類としては硼酸塩、硼けい酸塩^{（付加）}、硼けい酸塩等が使われる。これらのガラスフリットには軟化点が350℃から900℃位のものがあり、塗膜の使用温度領域や被塗装物の材質等により適宜選択する。

マイカガラスは半融状態より固う酸塩、りん酸

-7-

塩とは相互に融合して界面に新しいガラスを形成する。そしてこの融合ガラスより冷却時カリ四ケイ素雲母の微結晶が析出する。これはいわゆるデビトロセラミックスの形成過程と同様のものである。もちろんフッ素金雲母や天然雲母等とも新しく形成された融合ガラスは密接に融着する。このようにして形成されるセラミック皮膜は、弾性の大きい、アスペクト比の良好なフレークの均質な重なり合いを、デビトロ質のガラスが結合マトリックスとなって緻密でしかも被塗装物と強力に結合した組織としたものである。耐熱性であり且つ冷熱サイクルに対してすぐれた耐久力をもつものである。

本発明に用いられるシリコーン樹脂の種類はストレートシリコーン、変性シリコーン或はコールドブレンド型のもののどれが用いられてもよい。しかしその場合、最終的にセラミック^{（付加）}反応に参加するシロキサン成分を樹脂以外の無機質物の1/20以上含有することが好ましく、その外の顔料等は塗料の使用条件により選択される。すなわち常温

-8-

時は可撓性を保持し、極端な温度変化たとえば火災、溶融金属飛沫やアークが施されるような無機環境下での塗装にはシリコーンゴム系のものが、また熱硬化処理のできない大きな被塗装物たとえば、船舶、内燃機関、炉内構等の不燃化塗料には常温性の他の樹脂とのコールドブレンド型のものが、また使用温度が500℃以上あって始めから本発明のセラミック化反応が行なわれたものを使うような用途ではシロキサン成分の多いシリコーン樹脂を使用する。

本発明の配合組成は、シリコーン樹脂（固型分換算）5～90%、マイカガラス95～10%の組合せを基本とし、これにフッ素金雲母、天然層状構造鉱物、ガラスフリット等を適宜選択して添加するものである。そしてこの組成のほか、着色顔料、体質顔料、金属粉末を加えることは塗膜物性を損わない範囲で適宜加えられる。

以上説明したように本発明による耐熱塗料は、常温よりシリコーン樹脂の分解する温度までの用途にとどまらず、さらに略1,000℃までの高温度

-9-

領域でも使用できる。この場合組成成分のシロキサンとマイカガラスとの固溶体形成を基本反応とし、これにフッ素金雲母や天然層状構造鉱物、さらにはガラスフリットの加ったデビトロ質ガラスを結合マトリックスとしたセラミック皮膜が被塗装体に形成されるもので、その皮膜は弾性フレークの重り合った組織であり、可撓性、耐熱衝撃性および長期にわたる冷熱サイクルにすぐれた耐久力をそなえている。

つぎに本発明の耐熱塗料の製造例を示す。

例 1

マイカガラス： $0.5K_2O \cdot 1.5MgO \cdot 11MgF_2 \cdot 4SiO_2$ の配合を1450℃～1500℃で溶融し、溶融体を空気中で1,000℃までを20分で冷却し、 $KMg_2.5(Si_4O_{10})F_2$ の結晶約80%とガラス質20%の合成塊を得、これを粉砕して原料に供した。

重量比で、シリコーン樹脂（信越化学製KR275）を固型分換算で30%、マイカガラス（325メッシュパス）58%、酸化亜鉛6%、顔料セラミックブラック4%、ノニオン系分散剤1.5%及びオク

-10-

チル酸亜鉛 0.5 % の組成物を 100 部とし、 溶媒キシレン 300 部の比率による塗料を調製した。

この塗料を $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ の鉄板の片面に塗装し、約 60 分間風乾し、ついで温度 180°C で 30 分間加熱して硬化させ、 0.15 mm 厚の塗膜を得た。これを 200°C から 500°C まで 60 分、 500°C から 900°C まで 30 分、 900°C で 30 分の温度条件で加熱した。得られた塗膜は灰黒色の平滑面を持ったセラミック質皮膜であった。これを常温から 400°C の電気炉中に入れて 10 分保持した後、空気中に取り出し、10 分間放冷して 1 サイクルとする冷熱試験を 20 回繰り返したが塗膜には損傷はなかった。

例 2

マイカガラス：例 1 と同じものを使用する。

フッ素金雲母：フッ素金雲母をボールミルで 48 時間湿式粉砕し、水磁をした後 200 メッシュパスのものを採取した。このものは平均粒径 58μ であり、電子顕微鏡写真による観察によればアスペクト比が $50 \sim 100$ の範囲であった。

-11-

度により曲げても折目はつかなかった。このテープで耐火電線（架橋ポリエチレン電線 22mm ）10 本をまとめてテープで 3 重巻きに集束して、ブンゼンバーナーでテープ面が $900 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 位の温度になるように加熱したが、A、B いずれの塗膜も不燃性で加熱部はセラミックス状の殻皮が形成されていた。

例 3

マイカガラス及びフッ素金雲母は例 2 と同一のものを使用した。

(A) 重量比で、シリコーン樹脂（信越化学製 KR-275）固型分換算で 30 %、マイカガラス 325 メッシュパス 25 %、フッ素金雲母 200 メッシュパス 25 %、リン酸塩フリット（軟化温度 650°C ）200 メッシュパス 15 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物を 100 部とし、これに溶剤として 250 部の 1,1,1-トリクロルエチレンが配合された塗料を調製した。

この塗料を $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ の鉄板の片面に塗装し、30 分間風乾した後、 180°C で 30 分

-13-

天然雲母：カナダ、ケベック州産スズオライト（フロゴバイト系）200 メッシュパス、平均粒径 47μ であり、電子顕微鏡写真の観察によればアスペクト比は $60 \sim 120$ の範囲であった。

(A) 重量比で、シリコーン樹脂（信越化学製 KR-2038）固型分換算で 30 %、マイカガラス 325 メッシュパス 36 %、フッ素金雲母 200 メッシュパス 20 %、酸化亜鉛 7 %、顔料フタロシアニンブルー 5 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物を 100 部とし、これに溶媒として 250 部の 1,1,1-トリクロルエチレンが配合された塗料を調製した。

(B) 上記 (A) の組成中、フッ素金雲母分を天然雲母 200 メッシュパス 20 % で置き換えたもので、その他の組成は (A) と同じものである。

この塗料 A 及び B を電気絶縁用ガラスクロス（JIS R3414）ECG 30A（平織肉厚 0.3 mm ）の片面に 400 g/m^2 の重量でそれぞれ塗布し、30 分風乾した後 180°C で 30 分間加熱して硬化させ、厚さ 0.27 mm の塗膜を形成させて、耐火電線の集束用テープの試料とした。A 及び B の塗装テープは 180


-12-

間加熱し硬化させて 0.15 mm の塗膜を得た。この鉄板を電気炉中で 200°C から 500°C まで 60 分、 500°C から 900°C まで 30 分、 900°C で 30 分の温度条件で加熱した。鉄板上の塗膜は乳白色の斑状のセラミック皮膜であった。これを 500°C に保持した電気炉中に入れ、10 分間加熱した後、空気中に取り出し 10 分間放冷して 1 サイクルとする冷熱試験を 20 回繰り返したが塗膜に損傷はなかった。

(B) 重量比でエポキシ変性シリコーン樹脂（信越化学製 S1001）を固型分換算で 40 %、マイカガラス 325 メッシュパス 20 %、天然雲母 325 メッシュパス 15 %、硼けい酸質（無鉛）フリット（軟化温度 550°C ）15 %、セラミックブラック 325 メッシュパス 8 %、分散剤 1 % 及び塗装改良剤 1 % の組成物を 100 部とし、これにキシレンと MIBK の混合溶媒（7 : 3）250 部が配合された塗料を調製した。この塗料を $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の銅板の片面に塗装し、2 時間風乾した後、温度 150°C で 30 分間加熱して硬化させた。この塗膜面を $550 \sim 600^\circ\text{C}$ になるようにガスバーナーで

-14-

30 分間加熱して黒色のセラミックス皮膜を形成
させた。これをセラミック皮膜面が常時 300 ～
350 ℃になるようにガス炉で加熱し、それを 300
時間継続したが皮膜にはクラック、剝離等の損傷
は起きなかった。

代理人 鳥 居 静 雄 

DERWENT-ACC-NO: 1980-52610C**DERWENT-WEEK:** 198304*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Heat-resistant coating compsn.
contg. silicone resin and
dehydrated mica glass**INVENTOR:** ITO K; IZAWA T ; KATASAKA M ; MIZUTANI
T**PATENT-ASSIGNEE:** GOSEI KAGAKU KENKYUSHO[GOKEN] ,
OTAKE GAISHI KK[OTAKN]**PRIORITY-DATA:** 1978JP-152871 (December 9, 1978)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 55078073 A	June 12, 1980	JA
JP 82061296 B	December 23, 1982	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 55078073A	N/A	1978JP- 152871	December 9, 1978

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	C09D5/18 20060101
CIPS	C09D183/04 20060101
CIPS	C09D7/12 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55078073 A

BASIC-ABSTRACT:

Paint compsn. contains (a) silicone resin, and (b) dehydrated mica glass. Paint can be used at high temp. ?1000 degrees C, and dehydroceramic film is formed by ceramic forming reaction of silicone resin with dehydrated mica glass at a high temp., at which silicone resin is decomposed. Ceramic film formed on a body to be coated has a texture in which elastic flakes stack and has excellent flexibility, thermal impact resistance and durability against cooling-heating cycle.

Specifically dehydrated mica glass has compsn. of $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$ and is obtd. by melting a batch with molar compsn. of 0.5 K_2 0.1 $MgO.MgF_2.4SiO_2$ at 1300 degrees C and quenching the melt. When the melt at 1400 degrees C is cooled to 1000 degrees C in 10-20 min., dehydroceramic in which 70-80% of potash tetra silicon mica, $KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ is deposited in glass can be obtd.

TITLE-TERMS: HEAT RESISTANCE COATING COMPOSITION
CONTAIN SILICONE RESIN DEHYDRATE
MICA GLASS

DERWENT-CLASS: A26 A82 G02 L02

CPI-CODES: A06-A00E1; A08-R06; A12-B01C; G02-A01A; L02-G06;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0045 0057 0205 0211 0228 0231
1306 2199 2207 2218 2600 2617
2628 2669 2718 2792

Multipunch Codes: 03& 04- 05- 06- 10& 15- 18& 229
250 308 310 331 360 38- 42- 477
504 541 551 556 560 566 656 721
724 03& 04- 05- 06- 10& 15- 18&
229 250 308 310 331 360 38- 42-
477 504 541 551 556 560 566 656
721 724